Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Umwandlung von untersalpetriger Säure in Hydrazin. Einige Abkömmlinge des m-Cyanbenzylchlorids.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Facultät der Königl. Universität Breslau

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

Freitag, den 1. Februar 1901, mittags 12 Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Oswald Freiherr von Brackel.

Opponenten:

Herr Drd. phil. **Alfred Hoffmann.**

Herr Dr. phil. **Wysogorski,**
Assistent am geologischen Institut der Universität Breslau.

Breslau 1901.
Dr. R. Galle's Buchdruckerei, Breslau, Matthiasstrasse 29.

Meinem Vater.

Museum Vater.

Der experimentelle Teil meiner Arbeit wurde im chemischen Institut der Universität Breslau im Jahre 1900 ausgeführt.

Es möge mir gestattet sein

Herrn Geheimen Regierungsrat

Professor Dr. A. Ladenburg

meinem hochverehrten Lehrer für das liebenswürdige Interesse, welches er mir jederzeit bewiesen, meinen gehorsamsten und tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546309_0118

I.

Die von Maumené entdeckte, in freiem Zustande in Form weisser, krystallinischer Blättchen von Hantzsch und Kaufmann 1896 gleichzeitig mit Piloty zuerst dargestellte unter- oder hyposalpetrige Säure

$$(N_2H_2O_2) = (OHN = NOH)\ ^{1})\ ^{2})$$

bildet auf der von der Salpetersäure bis zum Ammoniak reichenden Stufenleiter der Reduktionsprodukte der Salpetersäure

$$HNO_3,\ HNO_2,\ (HNO)_2,\ NH_3O,\ NH_3$$

das Bindeglied zwischen der salpetrigen Säure und dem Hydroxylamin. Es erscheint daher ihre Entstehung möglich durch Reduktion der sauerstoffreicheren, vorausgehenden, durch Oxydation der sauerstoffärmeren, folgenden Glieder.

So hat Zorn[3]) die untersalpetrige Säure sowohl aus wässeriger Natriumnitritlösung durch Electrolyse unter Anwendung von Quecksilber als negativem Pol, als auch direkt aus Natriumnitrit mittelst Natriumamalgam durch Reduktion dargestellt; Tanatar[4]) verwandte in Ausführung

---

[1]) Ann. 292. p. 321.
[2]) Ber. 10. 1507.
[3]) Ber. 12. II. 1509. Journ. chem. Soc. 1885,203.
[4]) Ber. 26. 4. 763.

derselben Reduktion flüssiges Amalgam; Divers und Haga erhielten Salze der untersalpetrigen Säure, Hyponitrite, und Sulfite als Spaltungsprodukte des Stickoxydschwefligsauren Kaliums $N_2O_2SO_3K_2$, Wislicenus und Kaufmann durch Reduktion von Natriumnitritlösungen vermittelst Aluminiumamalgam.

Ferner stellte Thum[1]) die genannte Säure dar durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd, eine Reaktion, die sich als einfache Oxydation des Hydroxylamins darstellt

$$2\,NH_2OH + 2\,HgO = 2\,Hg + H_2O + N_2O_2H_2,$$

Wislicenus[2]) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Hydroxylaminsulfat, Kretschmer aus Silbernitrit und Hydroxylaminchlorhydrat, Umsetzungen, die als Condensationen aufgefasst werden können, indem salpetrige Säure Hydroxylamin unter Austritt von Wasser zu untersalpetriger Säure oxydiert:

$$HONH_2 + ONOH = H_2O + (NOH)_2.$$

Besonders interessant aber ist unter den Methoden, Untersalpetrige Säure durch Oxydation des Hydroxylamins zu erhalten, die von Piloty ausgeführte Spaltung der aus Benzolsulfochlorid und Hydroxylamin gebildeten Benzsulfhydroxamsäure durch Alkali in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure.

$$2\,C_6H_5SO_2NHOH + 2\,KOH = 2\,C_6H_5SO_2K + (NOH)_2 + 2\,H_2O.\,^{3})$$

Neben dieser Piloty'schen Darstellungsweise geben relativ die besten Ausbeuten die von Hantzsch und Kaufmann verbesserte Zorn'sche Methode durch Reduction von

[1]) Wiener Monatsh. 14. 294.
[2]) Ber. 26. 771.
[3]) Ber. 29. 1560.

Natriumnitrit vermittelst Natriumamalgam und die von Kirschner aus oxyamidosulfonsauren Salzen mit Quecksilberoxyd. Beide Methoden habe ich zur Darstellung des Silberhyponitrits angewandt, wobei die Kirschner'sche Darstellungsweise die sicherste und beste Ausbeute lieferte; das Nähere hierüber findet sich im experimentellen Teil dieses Versuches.

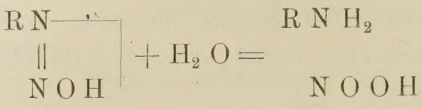
Die Konstitution der untersalpetrigen Säure entspricht jedenfalls der Formel (HON = NOH).[1])

Die Existenz des Phenylesters der untersalpetrigen Säure, des Nitrosobenzols NOC_6H_5, und der leichte Übergang derselben in saurer Lösung in salpetrige Säure deuten unzweifelhaft auf das Vorhandensein der monomolekularen Form NOH der Säure hin. Diese liesse sich aber als tautomere monomolekulare Nebenform der untersalpetrigen Säure erklären, wenn man nach Hantzsch das Verhalten dieser Säure mit der Tautomerie der Antidiazobenzolhydrate vergleicht, welche die Tendenz zeigen, in der Nebenform des primären Nitrosamins zu reagieren und in dieser in zwei Moleküle mit je einem Stickstoffatom zu zerfallen. Die specifische Configuration der untersalpetrigen Säure würde im Gegensatz zu ihrem Stereoisomeren, dem Nitramid folgendes Symbol erhalten;

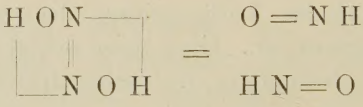
HON [1]) [2])
||
NOH
untersalpetrige Säure,
HON
||
HON
Nitramid;

[1]) Ann. 292. 325.
[2]) Ann. 292, (351 u. 356.)
[3]) Ann. 288. 273.

und nimmt man nun entsprechend der einfachen Verschiebung des Hydroxylwasserstoffes, wie solche bei den Antidiazobenzolhydraten möglich ist gemäss dem Schema



die bei der untersalpetrigen Säure als Antidiazodihydrat mögliche doppelte Schiebung der beiden vorhandenen Wasserstoffatome an



wobei an sich schon unter doppelter Bindung des Sauerstoffatoms eine Spaltung des Moleküls in zwei Molekeln mit je einem Stickstoffatom vor sich geht, so erklären sich die oben angeführten beiden Reaktionen als Folgerungen der tautomeren, monomolekularen Nebenform NOH, ohne zur angenommenen doppelten Molekularformel im Gegensatz zu stehen. Die scheint aber aus allen übrigen Reaktionen der untersalpetrigen Säure hervorzugehen. Die Säure zerfällt in saurer Lösung schnell, in alkalischer langsamer und giebt als Hauptprodukte stets N_2O und H_2O. Die Bildung gerade des Stickoxyduls wäre bei Annahme der einfachen Molekularformel unwahrscheinlich. Zorn stellte durch Einwirkung von Jodaethyl auf Silberhyponitrit Diazoaethoxan

$$C_2H_5ON = NOC_2H_5$$

dar, welches bei der Reduktion in Alkohol und Stickstoff, beim Behandeln mit Wasser in Alkohol und Aldehyd zerfällt; wie schon erwähnt, entseht Silberhyponitrit beim Behandeln von Oxyamido- oder Oximido-Sulfonaten:

$$NH_2(SO_3)K \text{ oder } NH(SO_3K)_2$$

oder hydroxylaminmono = oder = disulfonsaurem Kalium:

$$HON(SO_3K)_2 \text{ oder } HONH(SO_3K)$$

mit Alkali, alles Reaktionen, die die Formel $N_2O_2H_2$ zur Voraussetzung haben. Zorn hat als erster die Existenz des sauren untersalpetrigsauren Bariums und dadurch die Zweibasicität der Säure nachgewiesen; die Existenz eines freilich unbeständigen $NaHO_2N_2$ ist ebenfalls erwiesen.

Molekulargewichtsbestimmungen sind verschiedentlich versucht worden, aber meist wegen der schnellen Zersetzlichkeit der untersalpetrigen Säure ohne Resultat geblieben. Erst Hautzsch und Kaufmann konnten durch direkte Molekulargewichtsbestimmung einen Beweis für die doppelte Molekularformel der Säure unten den angewandten Bedingungen erbringen; die Bestimmung wurde im Beckmann'schen Apparat mittelst $^1/_6$ normal Salzsäure und Eintragen von überschüssigem Silberhyponitrit, dem beständigsten Salze der Säure, welches sich mit HCl sofort in $(NOH)_2$ und AgCl umsetzt, durch Messen der Erniedrigung des Erstarrungspunktes ausgeführt und zwar standen die durch aequivalente Mengen HCl und $(HON)_2$ hervorgerufenen Gefrierpunktserniedrigungen im Verhältnis von 1 : 3,8. Hautzsch folgert daraus: Da nun die Salzsäure bei der eingehaltenen Verdünnung von 1 Molekulargewicht in 6000 Litern völlig dissoziirt ist und dementsprechend auch bei den obigen Versuchen das Molekulargewicht 18,4 d. i. die Ionenzahl 2 ergiebt, so muss bei der Verwandlung von $2\,HCl = (2\,H + 2\,Cl)$ in $H_2N_2O_2$ die Zahl der Molekeln auf den vierten Teil sinken; dies ist nur möglich, wenn die untersalpetrige Säure selbst bei dieser grossen Verdünnung von 1 Molekulargewicht in 3000 Litern nicht merklich in Ionen gespalten, also eine sehr schwache Säure ist. Aus den gefundenen Zahlen ergiebt sich das Molekulargewicht für die untersalpetrige Säure zu 59, während die Berechnung für $N_2H_2O_2$ 62 erfordert.

Die Annahme der doppelten Molekularformel der untersalpetrigen Säure wird bestätigt durch die von mir aus-

geführte, weiter unten beschriebene Reduktion derselben zu Hydrazin. Die Constitution und Molekulargrösse des Hydrazins $H_2N—NH_2$ ist durch die Ermittelung des Molekulargewichts des Benzalazins

$$C_6H_5CH = N\text{-}N = CHC_6H_5$$

des Cinnamylidenazins

$$C_6H_5CH\ CH\ CH = N\text{-}N = CH\ CH\ CHC_6H_5$$

sowie durch die Darstellung des mono-Chlorhydrates des Hydrazins festgestellt worden. Die Bindung der Stickstoffatome $H_2N\text{-}NH_2$ bei der Reduktion lässt sich direkt nur auf eine schon vorhandene Bindung derselben in der reduzierten Substanz zurückführen, da ein monomolekulares Vorhandensein der Verbindung durch direkte Reduktion zu NH_3 führen müsste. Nun konnte ich freilich in dem Reduktionsprodukte neben Hydrazin auch geringe Mengen NH_3 nachweisen, die aber an dem Schlusse nichts ändern, da auch in der freien untersalpetrigen Säure sowohl wie in der freien wässerigen Lösung der Säure und in den Hyponitriten stets geringe Mengen von NH_3 nachgewiesen worden sind, die sich teils als Zersetzungsprodukte erklären, teils als bei der Fällung des Hyponitrits mitgerissen betrachtet werden müssen.

Als Ausgangsprodukte zu Versuchen über das Verhalten der hyposalpetrigen Säure zur schwefligen Säure, in deren Verlaufe aus ersterer Hydrazin gewonnen wurde, bedurfte ich grösserer Mengen Silberhyponitrit $(Ag\,NO)_2$. Dasselbe wurde zunächst nach den Angaben von Kirschner[1]) aus hydroxylamin-mono- und hydroxylamindisulfonsaurem Kalium mit geringen Änderungen des Verfahrens dargestellt. Das hydroxylaminmonosulfonsaure Kalium[2]) erhielt ich durch die Liebenswürdigkeit der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen; das hydroxylamindisulfonsaure

[1]) Zeit. f. a. Ch. 16. 427.
[2]) Ann. 241 161.

Salz wurde nach dem von Raschig[3]) angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Natriumbisulfit erhalten.

69 gr Natriumnitrit wurden in einem Kolben in möglichst wenig Wasser gelöst, und dazu langsam aus einem Tropftrichter eine Lösung von 208 gr Natriumbisulfit eingetropft, wobei der Kolben in einer Kältemischung und durch hineingeworfene Eisstücke gut abzukühlen ist. Je näher an 0° die Temperatur gehalten wird, um so besser ist die Ausbeute. Der Umsatz vollzieht sich nach der Gleichung

$$Na\,NO_2 + 2\,NaHSO_3 = HON\,(SO_3Na)_2 + NaOH.$$

Alsdann löst man 150 gr KCl in möglichst wenig Wasser, kühlt die Lösung in Eiswasser und fügt sie zum Reaktionsprodukt hinzu. Nach 1 bis 2 Tagen scheiden sich compacte Crystalle ab, die aus heissem Wasser, dem etwas Ammoniak zugesetzt wurde, sich langlam als weisse, glänzende Krystalle absetzten; dieselben zeigten die Reaktionen des hydroxylamindisulfonsauren Kalium

$$HON\,(SO_3K)_2 + 2\,H_2O.$$

Dasselbe ist im Wasser sehr schwer löslich, während das primäre und tertiäre Salz im Wasser sehr leicht löslich sind und daher in der Mutterlauge zurückbleiben; dieselben fielen erst nach starkem Abdampfen als kleine, feine Nädelchen aus, wurden aber zu den weiteren Versuchen nicht verwandt. Die Ausbeute an reinem Salze betrug 30% des angewandten $NaNO_2$; bei Anwendung grösserer Mengen fiel dieser Procentsatz bedeutend.

Die käuflich bezogene wässerige Lösung von hydroxylaminmonosulfonsaurem Kalium sowohl wie das in der angegebenen Weise dargestellte Salz zersetzten sich leicht; so zeigte das hydroxylamindisulfonsaure Kalium die

charakteristische Reaktion feinzerrieben mit Wasssr übergossen dasselbe beim Schütteln mit Bleisuperoxyd schön violett zu färben, schon nach 12 Tagen nicht mehr. Die Salze mussten daher sofort verarbeitet werden.

Die Darstellung des Silberhyponitrits $(AgON)_2$ geht im Sinn der Gleichung

$$2\,HON(SO_3K)_2 + 4\,NaOH + 2\,HgO = (NOH)_2 + 4\,NaKSO_4 + 2\,Hg + 2\,H_2O$$

auf folgende Weise vor sich:

50 gr hydroxlamindisulfonsaures Kalium wurden mit 35 ccm H_2O aufgekocht. Die Lösung, welche nunmehr oxyamidosulfonsaures Kalium und Kaliumsulfat enhielt, wurde in Eiswasser bis auf 5° C. abgekühlt und alsdann ganz langsam tropfenweise 10 ccm eiskalte 50 %tige NaOH hinzugefügt. Dabei darf die Temperatur 20° nicht übersteigen. Es erfolgt eine plötzliche Reaktion, indem sich die Lösung unter Stickoxydul-Entwickelung rötlich färbt. Alsdann giebt man man 90 ccm derselben abgekühlten NaOH auf einmal hinzu, wobei unter stürmischer Stickoxydul-Entwickelung die Lösung eine violette Färbung annimmt. Man erwärmt nun diese Lösung $^3/_4$ Stunden lang auf 50°, bis sich keine Gasblasen mehr zeigen. Nach Beendigung der Reaktion giesst man die ganze Salzmasse in 1 Liter Wasser. Die Lösung enthält alsdann Sulfat, Sulfit, Hyponitrit, etwas unzersetztes Oxyamido-Salz und und Hydroxylamin. Um die beiden letzteren zu oxydieren, setzt man gelbes Quecksilberoxyd hinzu, und zwar unter starkem Rühren so lange, bis neue Mengen nicht mehr verändert werden, d. h. bis sich der rasch zu Boden setzende Niederschlag nicht mehr schwarz färbt. Die so vom Hydroxylamin und unzersetzten Oxymamidosalz befreite Lösung wurde unter Anwendung von Pumpe und Asbestfilter abfiltrirt und läuft klar durch, wenn man etwas Quecksilberoxyd vorher auf das Filter bringt; man verdünnt

die Lösung auf 4 Liter, neutralisiert genau mit sehr verdünnter Salpetersäure und versetzt sofort mit einer Lösung von Silbernitrat (5%tige Lösung). Es setzt sich sofort ein Niederschlag von intensiv gelber Farbe ab, der sich jedoch nach kurzer Zeit grünlich färbt, besonders unter Einwirkung direkten Sonnenlichtes, und bei längerem Stehen in der Lösung sogar schwarz wird. Der Niederschlag wird abfiltriert, wiederholt mit heissem Wasser gewaschen, in ein Becherglas gebracht und weiter mit heissem Wasser dekantiert. Darauf löst man ihn in ganz verdünnter Salpetersäure, die auf 0° abgekühlt sein muss, filtriert möglicht rasch und fällt mit verdünntem Ammoniak, wobei man sich vor einem Ueberschuss von NH_3 hüten muss. Nachdem man wieder abfiltriert hat, wäscht man von neuem mit Alkohol, Aether und heissem H_2O: es resultiert reines $(AgNO)_2$, welches im Exsiccator über H_2SO_4 im Dunkeln getrocknet wurde.

Die Ausbeute bei der ersten Fällung betrug noch feucht 13,5 gr; es war nicht möglich, dieselbe durch Anwendung grösserer Mengen Ausgangsmaterial zu verbessern. Dagegen scheint es ratsam, das Reinigen mit grösseren Mengen auf einmal vorzunehmen, da bei den mehrmaligen Umfällen sehr grosse Verluste (bis 40%) eintreten.

Das Hyponitrit erhielt ich in kleinen Krystallen, als eine concentrierte, ammoniakalische Lösung des Salzes in viel Wasser gegossen wurde. Das Silberhyponitrit zeigte die in der Literatur dafür angegebenen Reaktionen.

Die Analyse ergab:

0,2220 gr $(AgON)_2$ gaben 0,1730 gr Ag.

Berechnet für AgON:	Gefunden:
Ag = 78,26	77,9%

Aus dem $(AgON)_2$ wurde die freie wässerige Säure $(HON)_2$ dargestellt, indem je 5 gr $(AgON)_2$ mit 37,7ccm HCl vom Titer 0,975 gr- H.Cl versetzt und da der Umsatz nur

langsam vor sich geht, unter starker Kühlung 24 Stunden lang geschüttelt wurden. Das ausgefallene AgCl wurde abfiltriert und die Lösung von theoretisch 11,7 gr $(NOH)_2$ mit der 3fachen aequivalenten Menge Natriumbisulfit in 300 ccm Wasser versetzt und unter Kühlung in Eiswasser mehrere Stunden durch einen Rührapparat in Bewegung gehalten. Dabei entwickelte sich, wenn die Temperatur genügend tief gehalten wurde, nur wenig Stickoxydul; die Flüssigkeit wurde unter weiterer Kühlung im Vacuum-Exsiccator eingedampft, da sie sich beim Erhitzen auf dem Wasserbade zersetzte. Dieselbe reduzierte Fehling'sche Lösung schon in der Kälte. Da es mir nicht gelang, eine einheitliche Verbindung daraus zu isolieren, unterwarf ich die Lösung der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig. Dieselbe wurde vorsichtig in einen Kolben gebracht, in welchem sich ein Ueberschuss von Zinkstaub und Eisessig befand und welcher auf dem Wasserbade ganz gelinde erwärmt worden war; die Mischung wurde, mit Wasser gekühlt, unter öfterem Schütteln mehrere Stunden sich selbst überlassen. Nachdem die Reduktion als beendet angesehen werden konnte, wurde die Lösung mit eiskaltem Wasser verdünnt, der überschüssige Zinkstaub abfiltriert, das Zink aus der sauren Lösung mit H_2S ausgefällt, wobei die Lösung immer bei 5—10° gehalten wurde und mit Benzaldehyd ausgeschüttelt; wurde die Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so entsand kein Niederschlag; dagegen schieden sich aus der obigen verdünnten und abgekühlten Lösung beim Schütteln mit Benzaldehyd sogleich gelbliche, flockige, dünne Massen ab, welche sich im Ueberschuss von Benzaldehyd lösten und mit Aether ausgeschüttelt wurden.

Die Flocken wurden abfiltrirt, mit H_2O gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Die feinen Nadeln hatten den Schmelzpunkt von Benzalazin

$$(C_6H_5CH:)_2N_2$$

d. i. 93°.

Die Analyse ergab:

0,1816 gr Substanz ergaben:
0,5362 CO_2; 0;0943 g. H_2O
0,3374 gr Substanz ergaben:
40,1 ccm N bei 23°, 740 mm

Für $(C_6H_5CH:)_2$ N_2

Berechnet:	Gefunden
C = 80,77	80,54 %
H = 5,77	5,81 %
N = 13,46	13,5 %
Sa. 100,00 %	99,85 %

II.

Die drei Isomeren: Ortho-, Meta- und Para-Cyanbenzylchlorid

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2Cl \\ CN \end{cases}$$

sind wegen der leicht veränderlichen Cyangruppe sowohl als wegen der leichten Umtauschbarkeit des in der Seitenkette befindlichen Chloratoms gegen andere Atome oder Radikale Ausgangsprodukt für eine Reihe von Verbindungen geworden. Da die o-Verbindung schon eingehend, besonders von S. Gabriel, (cf. Ber. 23.2480 u. 1017; 20.2231; 24.2563; 25.3565; 31.2646.), die p-Verbindung von N. Moses (cf. Ber. 14, 2623.) bearbeitet worden sind, und es mir gelungen ist, einige neue Abkömmlinge des Metacyanbenzylchlorids darzustellen, deren genaue Beschreibung sich im experimentellen Teil dieser Arbeit findet, so will ich im folgenden eine kurze Uebersicht über die Derivate dieser 3 Isomeren und deren Constitution zu geben versuchen.

Lässt man Phtalimidkalium auf o-Cyanbenzylchlorid einwirken (cf. Ber. 20.2231.), so bildet sich zunächst o-Cyanbenzylphtalimid

$$CNC_6H_4CH_2N = C_8H_4O_2,$$

das durch HCl zu Phtalsäure und o-Cyanbenzylamin hydrolisiert wird.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2\,N = C_8\,H_4\,O_2 \\ CN \end{cases} + 2\,H_2O =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2\,NH_2 \\ CN \end{cases} + C_8H_6O_4$$

Dieses primäre Amin liess sich neben einer grösseren Menge secundären Amins $NH\,(CH_2C_6H_4CN)_2$ auch aus o-Cyanbenzylchlorid und NH_3 darstellen.

Natracetessigester giebt mit der o-Verbindung mono-o-Cyanbenzylacetessigester

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CN \\ CH_2\,CH_2\,CO\,O\,C_2H_5, \end{matrix}$$

welcher unter CO_2 und NH_3 Abspaltung in Hydrindon

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ C\,O \end{matrix} > CH_2$$

übergeht.

Natriumphenolat und Natriumalkoholat führen mit der o-Verbindung zu ω-Phenoxy- oder ω-Aethoxy-o-tolunitril.

$$CN\,C_6H_4\,CH_2\,O\,C_6H_5 \text{ und}$$
$$CN\,C_6H_4\,CH_2\,O\,C_2H_5$$

Benzol giebt mit der genannten Verbindung o-Cyandiphenylmethan

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2\,C_6H_5 \\ CN \end{matrix},$$

Toluol: o-Cyanbenzyltolylmethan

$$CH_2 \begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CN. \end{cases}$$

Cyankalium liefert das o-Cyanbenzylcyanid, welches zur Darstellung von Isochinolinderivaten benützt wurde. (cf. Ber. 25.3565; 27.829 u. 2492.)

Von besonderem Interesse seiner Abkömmlinge wegen ist das aus Rhodankalium und der o-Verbindung entstehende Rhodanid, welches bei der Behandlung mit concentrierter H_2SO_4 einen Körper C_8H_7NS liefert, der sich sowohl als o-Cyanbenzylmercaptan, als auch als Thiophtalimidin auffassen lässt.

$$C_6H_4 \begin{cases} CN \\ CH_2SH \end{cases} \quad \text{oder} \quad C_6H_4 \begin{cases} C{=}NH \\ CH_2{>}S \end{cases}$$

Derselbe giebt bei Methylierung in alkoholischer Lösung o-Cyanbenzylmercaptanmethyläther

$$CNC_6H_4CH_2SCH_3,$$

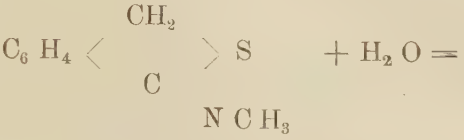
bei dessen Verseifung die Methylbenzilsulfid o-Carbonsäure entsteht; derselbe giebt fernerhin bei der Oxydation in alkalischer Lösung Di-o-Cyanbenzyldisulfid

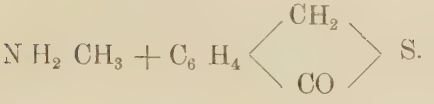
$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2SSCH_2 \\ CN \quad\quad NC \end{cases} C_6H_4$$

Di-o-cyanbenzyldisulfid,

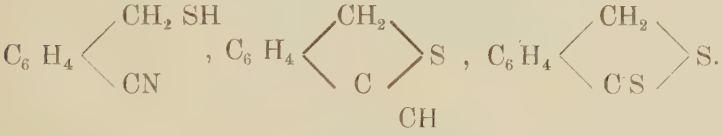
ist in Alkalien löslich, in NH_3 unlöslich; alles Reaktionen, die ihn als Mercaptan kennzeichnen. Für die zweite Formel hingegen spricht, dass die Substanz Salze: Picrate, Platinate bildet und dass bei der Methylierung mit Jodmethyl Methylthio-o-phtalimidinjodhydrat entsteht, welches mit HCl gespalten Thiophtalid und Methylamin liefert, so dass man

die Methylgruppe an Stickstoff und nicht an Schwefel gebunden annehmen muss.



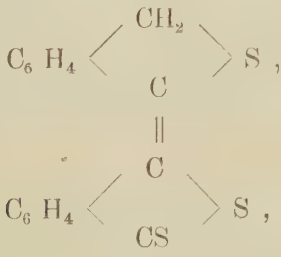


Das Thiophtalimidin konnte auch durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf o-Cyanbenzylchlorid erhalten werden. Als Zwischenprodukt entsteht Dithiophtalid (cf. Ber. 31.2646)



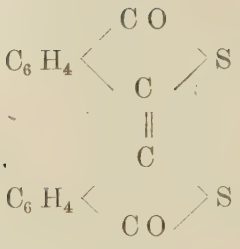
Dithiophtalid

2 Moleküle Dithiophtalid geben unter H_2S Austritt $C_{16}H_{10}S_3$



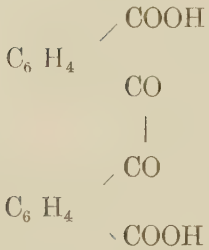
und oxydiert

1)



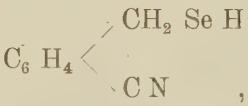
Dithiodiphtalyl,

2)



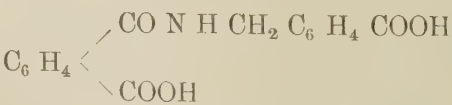
Diphtalylsäure

Analoge Verbindungen entstehen aus dem Selencyankalium und o-Cyanbenzylchlorid (cf. Ber. 24.2563.), z. B. o-Cyanbenzylselenmercaptan



die auch in analoger Weise wie die Rhodanverbindungen zu Selenophtalid führen.

Meta- und Para-cyanbenzylchlorid geben mit Kaliumcarbonat die Alkohole, (cf. Ber. 27.2161.) mit Kupfernitrat die Aldehyde (Ber. 24.2418), mit Phtalimidkalium die Phtalimide $C_8H_4O_2NCH_2C_6H_4Cl$. Diese gehen unter NH_3-Austritt und Wasseraufnahme in Carboxybenzylphtalaminsäure



und durch Spaltung in Benzylamincarbonsäuren über

$$COOH \cdot C_6H_4CH_2NH_2.$$

p-Cyanbenzylchlorid giebt mit rauchender Salpetersäure ω-chlor-m-nitro-p-Tolunitril.

$$C_6H_3(CN)(NO_2)CH_2Cl(1.3.4)$$

welches sich zu Amido-p-toluylsäure reduzieren lässt.

$$C_6H_3(COOH)(NH_2)(CH_3)(1.3.4.)$$

Das aus der p-Verbindung und Cyankalium dargestellte Cyanbenzylcyanid führte durch Verseifung zu folgenden Körpern

1. $CNC_6H_4CH_2CN$ —

$CNC_6H_4CH_2CONH_2$ —
p-Cyanphenylacetamid,
— $CNC_6H_4CH_2COOH$ —
p-Cyanphenylessigsäure,
— $CONH_2C_6H_4CH_2COOH$
Homoterephtalisoaminsäure.

2. $CNC_6H_4CH_2Cl$ —

— $CONH_2C_6H_4CH_2Cl$
ω-Chlor-p-toluylsäureamid
— $CONH_2C_6H_4CH_2CN$
ω-Cyan-p-toluylsäureamid
— $CONH_2C_6H_4CH_2CONH_2$ —
Homoterephtalsäureamid
— $COOHC_6H_4CH_2COOH$
Homoterephtalsäure.

p-Cyanbenzylchlorid und Rhodankalium geben das p-Cyanbenzylrhodanid, welches mit HCl die p-Dicarbonsäure des Thioaethers ergiebt

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \\ COOH \end{matrix} S \begin{matrix} CH_2 \\ COOH \end{matrix} C_6H_4$$

Das Nitril dieser Säure wurde auch aus Kaliumsulfhydrat und der p-Verbindung erhalten.

Aus der p-Verbindung, Kaliumacetat und Essigsäureanhydrid resultierte p-Cyanzimmtsäure

$$CNC_6H_4CH_2 = CHCOOH$$

welche reduziert Hydrozimmtcarbonsäure ergab

$$COOHC_6H_4CH_2\text{-}CH_2COOH.$$

Beim Umsatz der p-Verbindung mit Natracetessigester, Cyanessigester, Natriummalonester entstanden die nach der Theorie zu erwartenden Ester; dieselbe setzt sich mit Benzol und Toluol analog der Reaction der o-Verbindung um, welche früher beschrieben sind, während es bei Einwirkung auf NH_3 gelang, im Gegensatz zur o-Verbindung die secundäre und tertiäre Base zu isolieren.

$$(CNC_6H_4CH_2)_2NH \text{ und}$$
$$(CNC_6H_4CN_2)_3N.$$

Einige weitere Derivate des m-Cyanbenzylchlorid finden sich im folgenden experimentellen Teil dieser Arbeit eingehend beschrieben. Ich habe dieselbe durch Einwirkung des Chlorides auf secundäre Basen, wie Dimethylamin, Diaethylamin, Piperidin, auf Rhodankalium und auf Ammoniak erhalten.

Experimenteller Teil.

Das für die folgenden Versuche nötige Ausgangsmaterial

m-Cyanbenzylchlorid[1])

$C_6 H_4 CH_2 Cl CN$

wurde auf folgende Weise dargestellt:

Als Ausgangsprodukt wurde technisches m-Toluidin

$C_6H_4CH_3NH_2$ (1 : 3)

aus den Höchster Farbwerken bezogen. Dasselbe wurde destiliert und die Fraction, welche zwischen 200 und 203° überging, zur Darstellung des m-Tolunitrils

$C_6H_4CH_3CN$ (1.3)

verwandt.

Es wurde eine Kupfercyanürlösung in der Weise dargestellt, dass 50 gr $CuSO_4$ in 200 ccm H_2O unter Erhitzen auf dem Wasserbade gelöst und unter weiterem

[1]) cf. Ber. 24. II. 2416.

Erhitzen 50 gr in 100 ccm Wasser gelöstes Cyankalium im Laufe einer halben Stunde vorsichtig hinzugesetzt. Die Reaktion wird wegen der sich entwickelnden CN Gase unter dem Abzug ausgeführt. Während man diese Lösung weiter erwärmt, stellt man sich eine Diazolösung aus 20 gr des destilierten m-Toluidius, 150 ccm Wasser und 50 gr concentriertes HCl dar. Sobald das Gemenge als homogene Flüssigkeit erscheint, kühlt man es auf 0° ab und giebt tropfenweise unter Einwerfen von Eisstückchen eine Lösung von 16 gr salpetrigsaurem Natrium in 60 ccm H_2O hinzu. Diese Diazolösung wird innerhalb $^1/_4$ Stunde vorsichtig zur Cyanürlösung, welche weiter erwärmt wird, hinzugesetzt und man lässt alsdann die Lösung 24 Stunden stehen. Aus dem Reactionsgemisch wird das m-Tolunitril unter Destillation mit Wasserdämpfen übergetrieben, sammelt sich mit dem Wasser in der Vorlage als gelbes Oel und wird mit Aether ausgeschüttelt. Nachdem man die Flüssigkeiten im Scheidetrichter getrennt hat, schüttelt man die aetherische Lösung zur Vertreibung des mitentstandenen Kresols mit 33% NaOH, trennt die Flüssigkeiten auf die gleiche Weise und destilliert. Die Fraktion 206-209° ist analysenreines m-Tolunitril

$$C_6H_4CH_3CN\ (1.3).$$

Die Ausbeute betrug 50% des angewandten m-Toluidins.

Die Analyse ergab:

Für $C_6H_4CH_3CN$
0,3231 gr Substanz ergaben:
0,9700 gr CO_2
und 0,0216 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
C = 82,05	81,89 %
H = 5,98	5,93 %

100 gr des reinen m-Tolunitrils wurden auf dem Oelbade 150° erhitzt und in dasselbe Chlorgas, das vermittelst

von mitgerissener HCl und durch H_2SO_4 von Feuchtigkeit befreit war, eingeleitet. Die Chlorierung geht am besten im Sonnenlichte von statten; dieselbe ist vollendet, wenn die Gewichtszunahme des Tolunitrils 30% beträgt und dauerte bei 100 gr ca. 4 Stunden; zu langes Einleiten bringt durch Zersetzung Verluste. Das Reactionsprodukt ist eine rothbraune Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gleichfarbigen Krystallmasse erstarrte. Die Masse wurde durch Abstreichen auf dem Thontelier von der Flüssigkeit befreit, auf dem Wasserbade bis zum Schmelzen erwärmt und in einer Retorte mit weitem Halse destilliert. Die bei 258—260° übergehenden Dämpfe erstarren sehr schnell zu einer weissen Krystallmasse, die aus Alkohol umkrystallisiert schöne, weisse Prismen vom Schmelzpunkt 67° ergab. Dieselben sind selbst in kochendem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Choroform, Benzol und Aceton; sie wirken heftig brennend und ätzend auf die Haut und greifen die Schleimhäute stark an.

Die Ausbeute betrug 60% reinen m-Cyanbenzylchlorids.

Die Analyse ergab für:

$C_6H_4CH_2ClCN$.

0,2630 gr ergaben:

0,6471 gr CO_2

0,0950 gr H_2O

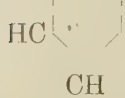
0,2741 gr Substanz ergab:

0,2605 gr AgCl

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 23,43	23,5%
C = 67,37	67,11%
H = 3,96	4,01%

m-Dimethylamidotoluylsäurechlorhydrat.

$$C - CH_2\,N\,(CH_3)_2\,H\,Cl$$



$$+ 1\ aq\ ,$$

$$C_6H_4CH_2N\,(CH_3)_2\,(COOH)\,HCl$$

Aus m-Cyanbenzylchlorid wurde m-Dimethylamidotolunitril und durch Verseifung des letzteren m-Dimethylamidotoluylsäurechlorhydrat auf folgende Weise dargestellt: 1 Molekül Cyanbenzylchlorid — 5 gr — wurden mit 2 Molekülen Dimethylamin — 8 gr 33% wässeriger Dimethylaminlösung im eingeschmolzenen Rohr auf 160° 5—7 Stunden lang erhitzt, wobei die Temperatur 200° nicht übersteigen darf. Nach dem Erkalten öffnen sich die Röhren ohne Druck; sie enthalten eine schachgelbe vollständig klare Flüssigkeit, in der kein Oel mehr vorhanden sein darf; ist solches vorhanden, so muss noch weiter erhitzt werden. Der Röhreninhalt wird ausgespühlt, mit KOH übersättigt, und das abgeschiedene gelbe Oel durch den Scheidetrichter von der Lauge getrennt. Das Oel wird alsdann auf dem Wasserbade andauernd zur Vertreibung des Dimethylamins erhitzt, schliesslich mit wenig verdünnter HCl aufgenommen und unter beständigem Rühren ganz zur Trockne eingedampft. Der gesamte Rückstand samt dem gebildeten KCl wird mit der vierfachen Gewichtsmenge concentrierter Salzsäure in Glasröhren eingeschmolzen und auf dem Wasserbade 10 Stunden lang erhitzt. Die Röhren öffnen sich nach dem Erkalten ohne Druck. Der Röhreninhalt besteht aus weisslich trüber Flüssigkeit mit einem Niederschlag von KCl; derselbe wird herausgespült und zur Trockne auf dem Wasserbade unter beständigem Rühren eingedampft. Der vollkommen trockenene Rückstand wird 2—3 Mal mit absolutem Alkohol aufgenommen und ausgezogen, bis ein weisses Pulver zurückbleibt. Die alkoholische Lösung ist rot gefärbt; der Alkohol wird verdampf, es hinterbleibt ein brauner Syrup.

Derselbe wird mit Wasser aufgenommen und kurze Zeit in Thierkohle gekocht. Die Thierokohle wird abfiltriert, geht eine entfärbte, vollständig wasserklare Flüssigkeit durchs Filter, die auf dem Wasserbade stark eingedampft wird; so restiert schliesslich ein gelblicher Syrup, der nach eintägigem Stehen zu einem Krystallbei erstarrt, der sich nicht filtrieren lässt. Derselbe wird auf Thonteller gestrichen und mit viel Aether gewaschen. Man erhält das Chlorhydrat hierbei als kleine weisse Nädelchen und weisses Pulver. Dieselben liessen sich nur aus Alkohol umkrystallisieren, wobei sie als weisses krystallinisches Pulver ausfielen. Dasselbe enthält 1 Molekül Krystallwasser und schmilzt damit bei 98°.

Das Krystallwasser geht schon teilweise bei längerem Stehen im Exiccator, vollständig bei 3stündigem Erhitzen auf 105—110° fort. Trocknet man die Substanz vorsichtig — am besten zunächst bei 80° alsdann bei 100° mehrere Stunden im Trockenschrank — so behält das Pulver seine krystalline Structur und schmilzt wasserfrei bei 176—178°. Die Ausbeute betrug 20% des angewandten Chlorides

Die Analysen stimmen auf den erwarteten Körper m-Dimethylamidotoluylsäurechlorhydrat.

$C_6H_4CH_2N(CH_3)_2\,COOH\,HCl$,
oder $C_{10}H_{14}O_2NCl + H_2O$.

1. Wasserbestimmung:

0,2131 gr Substanz ergaben:
0,0159 gr H_2O.

Berechnet fün H_2O:	Gefunden:
7,71%	7,47%

2. Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz.

1. 0,1807g Substanz ergaben
0,3677 gr CO_2 und 0,1088 gr H_2O
2. 0,2167 g Substanz ergaben
0,4404 g CO_2 und 0,1306 g H_2O.
3. 0,2266 Substanz ergab;
0,1507 gr Ag Cl

Das ergiebt:

Berechnet:

C = 55,68 % H = 6,50 %

Gefunden:

1. C = 55,50 H = 6,74 %
2. C = 55,4 H = 6,75 %

3. Stickstoffbestimmung der bei 177° schmelzenden Substanz:

Berechnet:	Gefunden:
N = 6,50 %	1. N = 6,70 %
	2. N = 6,75 %

4. Chlorbestimmung derselben:

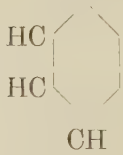
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 16,35 %	Cl = 16,44 %

Es wurde versucht, aus dem Chlorhydrat die freie Säure zu gewinnen, die durch feuchtes Silberoxyd entchlorte Söure konnte jedoch nicht zur Krystallisation gebracht werden; ebensowenig gelang es es, bei der ausgeführten Destillation mit Ca O ein einheitlich siedendes Produkt zu erhalten.

Dagegen wurde aus der Substanz durch Umsatz mit Gold- und Platinchlorid folgende Salze gewonnen:

Das Golddoppelsalz

$$C\,CH_2\,N\,(CH_3)_2\,H\,Cl\,Au\,Cl_3$$



$$+\ 1\ aq$$

Die mit Chlorwasserstoff angesäuerte, heisse, wässerige Lösung der Substanz wurde mit Goldchlorid versetzt. Sofort fiel ein schöner, hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der abfiltriert und aus Wasser umkrystallisiert wurde. Die orangefarbenen Nadeln schmelzen unter Schwarzwerden bei

203°. Dieselben enthalten 1 Molekül Krystallwasser und verlieren dasselbe auch beim Trocknen nicht.

Die getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte:

Für $C_6H_4CH_2N(CH_3)_2COOHHCl\ Au\ Cl_3 + 1$ aq.:

1. Stickstoffbestimmung:

0,3246 g Substanz ergaben bei
730 mm p. 21° 8°3⁰⁰N.

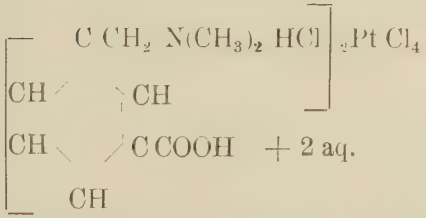
Berechnet:	Gefunden:
2,87 % N.	2,7 % N.

2. Goldbestimmung:

0,2987 g Substanz ergaben
0,1131 g Au

Berechnet:	Gefunden:
Au = 38,04 %	37,87 %.

Das Platindoppelsalz



erhält man, wenn man die wässerige, concentrierte, heisse Lösung der Substanz mit Platinchlorid versetzt und teilweise eindampft. Das Salz ist in H_2O sehr leicht löslich, krystallisiert mit 2 Molekülen Krystallwasser aus 75%-tigem Alkohol in schönen goldglänzenden Täfelchen aus, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt.

Die Analyse ergab für:

$(C_{10}H_{13}NO_2HCl)_2PtCl_4 + 2$ aq

1. Wasserbestimmung:

0,3500 g Substanz ergaben 0,0141 g H_2O
0,3500 g Substanz ergaben 0,01435 g H_2O
0,3500 g Substanz ergaben 0,01439 g H_2O

Berechnet:	Gefunden:
4,47 % H_2O	4,02 % H_2O
	4,1 „
	4,11 „

2. Platinbestimmung:

0,3201 g Substanz ergaben 0,0719 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 24,52 %	24,74 %.

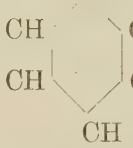
3. Verbrennung des krystallwasserfreien Salzes:

0,2490 g Substanz ergaben
0,2844 g CO_2 und
0,1693 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 31,30 %	31,15 %
H = 7,30 %	7,61 %

In analoger Weise wie die beschriebene Dimethyl-Verbindung wurde m-Diaethylamidotoluylsäurechlorhydrat aus m-Cyanbenzylchlorid und Diaethylamin dargestellt.

$C_6H_4CH_2N(C_2H_5)_2$ COOH HCl,



+ 1 aq.

C_6 H_4CH_2 N $(C_2H_5)_2$ COOH HCl.

1 Molekül m-Cyanbenzylchlorid wurde mit 2 Molekülen reinem Diaethylamin in der Weise zur Reaktion gebracht dass 5 g vom ersteren und 4,85 g von letzterem zusammen im eingeschmolzenen Rohr 7 Stunden lang auf 180° erhitzt wurden. Das Produkt war eine dunkelbraune, homogene Flüssigkeit und helle Tafeln von salzsaurem Diaethylamin. In den Röhren ist kein Druck vorhanden; nach dem Oeffnen derselben wird die gesamte Substanz in eine Schale gegossen mit Kalilauge übersättigt; das sich abscheidende braune Oel wird von der Lauge im Scheidetrichter getrennt

Unter beständigem Rühren wird das Oel samt dem noch beigemengten KCl zur Trockne verdampft und zur Verseifung mit dem 4fachen Volumen concentrierter Salzsäure in eingeschmolzenen Röhren 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Ohne merklichen Druck öffnen sich die Röhren; den Inhalt bildet eine dunkelbraune von weissen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit. Ausgespült wird dieselbe auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank bei 100° gänzlich von Feuchtigkeit befreit. Die bräunliche pulverisierte Masse wird mehrere Male mit absolutem Alkohol ausgeschüttelt, der Alkohol abdestiliert, der zurückbleibende dunkle Syrup mit H_2O aufgenommen und mehrmals längere Zeit mit Thierkohle ausgekocht, bis die abfiltrierte Flüssigkeit vollkommen klar durchlief. Das Wasser wurde auf dem Wasserbade zum grössten Teil abgedampft, die zurückbleibende Masse nach mehrtägigem Stehen auf dem Thonteller abgestrichen, in Alkohol gelöst und im Exsiccator zum Auskrystallisieren aufgestellt. Die nach längerer Zeit sich bildenden schönen tafeligen, asymmetrischen Krystalle wurden abfiltriert und durch nochmaliges Umkrystallisieren aus 75 %tigem Alkohol gereinigt. Dieselben enthalten 1 Molekül Krystallwasser und schmelzen damit bei 89° zu einer wasserhellen Flüssigkeit; nach mehrstündigen Trocknen bei 110 – 115° verlieren sie das Krystallwasser. Aus 5 g Cyanbenzylchlorid erhielt ich 1 g des Chlorhydrats der Säure. Der Körper ist das erwartete m-Diaethylamidotoluylsäurechlorhydrat, löslich in H_2O und Alkohol.

Die Analysen ergaben für

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2N(C_2H_5)_2 HCl. \\ COOH \end{cases} + 1 \text{ aq.}$$
$$= C_{12}H_{18}O_2NCl + 1 \text{ aq.}$$

1. Wasserbestimmung:
   0,2490 g Substanz ergaben 0,0167 g H_2O.
   0,2680 g Substanz ergaben 0,0179 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
6,92% H_2O.	a) 6,71%
	b) 6,68%

2. Verbrennung der bei 110° getrockneten Substanz:
0,1696 g Substanz ergaben 0,3691 g CO_2;
0,1103 g H_2O;

Berechnet:	Gefunden:
C = 59,13%	59,35%
H = 7,45%	7,28%

3. Chlorbestimmung derselben:
0,1675 g Substanz ergaben 0,1035 g AgCl.

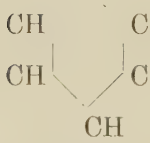
Berechnet:	Gefunden:
Cl = 14,7%	14,5%

4. Stickstoffbestimmung derselben:

Berechnet:	Gefunden:
N = 5,79%	5,9%.

Das Golddoppelsalz

$$C\,CH_2\,N\,(C_2\,H_5)_2\,H\,Cl\,Au\,Cl_3$$



erhielt man beim Zusammengiesen der concentrierten wässerigen Lösung der Substanz mit Goldchloridlösung und etwas Salzsäure. Das Salz ist in Wasser löslich, wurde aus Wasser umkrystallisiert und in kleinen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 201° erhalten. Dieselbe enthalten ein Molekül Krystallwasser das bei längerem Trocknen 105° verloren wird. Die Substanz ergab bei der Analyse folgende Werte:

$$C_{12}H_{18}NO_2ClAuCl_3 + 1\ aq.$$

1. Verbrennung der bei 105° getrockneten Substanz:
0,2383 g Substanz ergaben 0,2309 g CO_2
0,1215 g H_2O.

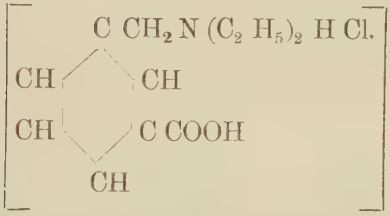
Berechnet:	Gefunden:
C = 26,41 %	= 26,43 %
H = 3,3 %	= 3,24 %

2. Goldbestimmung:

0,1717 gr Substanz ergaben:
0,0618 gr Au

Berechnet:	Gefunden:
Au = 36,18 %	= 36,01 %

Das Platindoppelsalz



erhält man, wenn die wässerige concentrierte, salzsaure Lösung der Substanz mit Platinchlorid versetzt und etwas eingestampft wird, in kleinen gelben Blättchen, die in Wasser löslich sind und daraus mit 2 Molekülen Krystallwasser krystallisieren. Das Salz schmilzt erst über 300° unter Zersetzung.

Die Substanz verliert das Krystallwasser bei längerem Trocknen bei 120° und giebt folgende Analysenresultate:

Für $(C_{12}H_{18}O_2NCl)_2\,PtCl_4 + 2\,aq$

1. Wasserbestimmung:

0,4435 gr Substanz ergaben:
0,0186 gr H_2O

Berechnet:	Gefunden:
4,39 % H_2O.	4,2 %

2. Verbrennung des wasserfreien Salzes:

0,1696 Substanz ergaben
0,2188 gr CO_2
0,0684 gr H_2O;

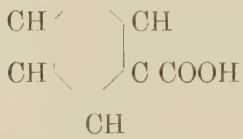
Berechnet:	Gefunden:
C = 35,13 %	35,19 %
H = 4,39 %	4,48 %

3. Platinbestimmung:

0,4435 gr Substanz ergaben:
0,1047 gr Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 23,76 %	23,6 %

Das Quecksilberdoppelsalz
$C\,CH_2\,N\,(C_2\,H_5)_2\,HCl.$



$+ 2\ Hg\ Cl_2 + H_2\ O$

wurde durch Versetzen der concentrierten wässerigen Lösung der Substanz mit einem Ueberschuss von wässerigem Mercurichlorid erhalten; dasselbe scheidet sich sofort als weisser Niederschlag aus und krystallisiert aus Alkohol nach längerer Zeit in feinen weissen Nadeln mit einem Molekül Wasser. Die Substanz schmiizt bei 222°, ist schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

Die Analysen ergaben:

1. Wasserbestimmung:

0,4357 gr Substanz ergaben:
0,0109 gr H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
H_2O = 2,23 %	2,5 %

2. Verbrenung der wasserfreien Substanz
$C_{12}H_{18}O_2NCl\,_2HgCl_2$
0,2125 Substanz ergaben:
0,1426 CO_2,
0,0459 H_2O;

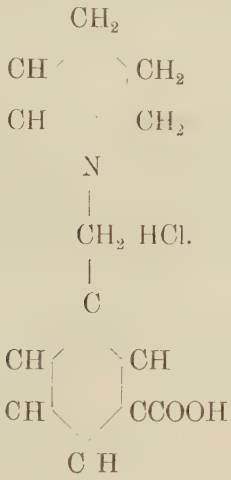
Berechnet:	Gefunden:
C = 17,91 %	18,3 %
H = 2,23 %	2,42 %

0,4357 gr Substanz ergaben:
0,2523 gr Hg S.

3. Bestimmung des Quecksilbers:

Gefunden:	Berechnet:
Hg = 49,9%	49,83%

Piperdyltoluyl-m-carbonsäure chlorhydrat



ensteht nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\ Cl.\\ CN\end{cases} + C_5H_{10}NH =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2\ N\ C_5H_{10}\\ CN\end{cases} + HCl.$$

durch Verseifung des Nitrils der Säure, wenn man 5 gr der m-Verbindung (1 Molekül) auf 5,2 g Piperidin (2 Moleküle) einwirken lässt, indem man sie im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt. Die Reaktion beginnt schon beim Zusammenbringen beider Substanzen, ist aber erst nach 6 stündigem Erhitzen vollendet.

Die Röhren hielten bei den ersten Versuchen den starken Druck nicht aus, sodass auf das Zuschmelzen grosse Sorgfalt verwendet werden musste.

Den Inhalt bildeten nach dem Erkalten grosse rote, tafelige Krystalle, die mit KOH übersättigt ein braunes Oel abscheiden, das im Scheidetrichter getrennt auf, dem

Wasserbade erhitzt und mit wenig Salzsäure zur Trockne eingedampft wird. Mit der dreifachen Menge concentrierter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre 10 Stunden auf 100° erhitzt und wieder zur Trockne eingedampft, stellt das Reactionsprodukt ein braunes Pulver dar, dem das Chlorhydrat der Säure durch absoluten Alkohol entzogen wird. Der von gebildeten Harzen abfiltrierte Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser und Thierkohle andauernd gekocht, abfiltriert und das Wasser zum grössten Teil verdampft. Schon bald nach dem Erkalten beginnen sich kleine, weisse Krystalle abzusetzen, die aus 75% Alkohol als wasserhelle, weisse Säulen auskrystallisieren. In den gewöhnlichen Solventien löslich, sintern dieselben bei 200° unter Rotfärbung zusammen und schmelzen bei 226° zu einer dicken roten Flüssigkeit.

Der Analyse nach hat der Körper die Formel:

$$C_{13}H_{18}O_2NCl$$

1. Verbrennung der bei 100° getrockneten Substanz

a) 0,1765 g Substanz ergaben:
0,3954 g CO_2 und
0,1140 gr H_2O.

b) 0,1941 g Substanz ergaben:
0,4350 g CO_2 und
0,1258 g H_2O

c) 0,2674 gr ergäben:
0,1503 g Ag Cl.

Gefunden;	Berechnet:
C = 61,1 % (a)	60,97 %
C = 61,21 % (b)	
H = 7,17 % (a)	7,04 %
H = 7,21 % (b)	

2. Chlorbestimmung:

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 13,7	13,9 %

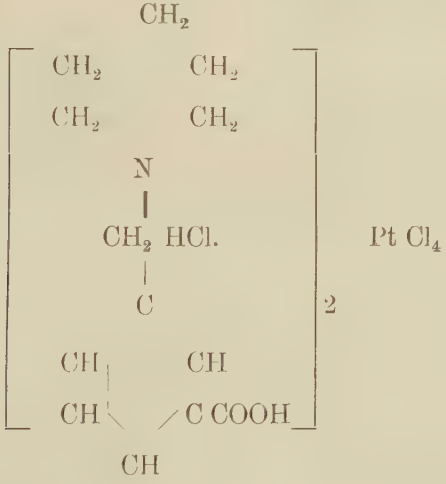
3. Stickstoffbestimmung:

Gefunden:	Berechnet:
N = 5,48 %	5,48 %

Das Goldsalz

dieser Säure versuchte ich durch Zusammengiessen der Lösung der Substanz mit wässeriger Goldchloridlösung zu erhalten. Es setzte sich jedoch nur ein braunes Harz ab, welches nicht krystallisierte und zur Analyse ungeeignet war. Dagegen erhielt ich das

Platindopppelsalz



wenn die wässerige salzsaure Lösung der Substanz mit einer Lösung von Flatinchlorid versetzt wurde, in kleinen, goldglänzenden Blättchen; die aus Wasser umkrystallisierten Täfelchen schmelzen bei 286°. Dieselben sind in Wasser löslich und geben bei der Analyse folgende Werte:

$$(C_{13}H_{18}O_2NCl)_2\ PtCl_4$$

1. Verbrennung der exsiccator-trockenen Substanz:
   a) 2490 g Substanz ergaben:
      0,3351 g CO_2;
      0,0977 g H_2O;

b) 0,3237 g Substanz ergaben:
0,4356 g CO_2;
0,1268 g H_2O.

c) 0,1140 gr Substanz ergaben:
0,1148 gr Ag Cl

d) 0,2518 gr Substanz ergaben:
0,0574 gr Pt.

Gefunden:	Berechnet:
C = 36,7 %	C = 36,81 %
= 36,75 %	
H = 4,35 %	H = 4,25 %

2. Platinbestimmung:

Gefunden:	Berechnet:
Pt = 22,78 %	Pt = 22,99 %

3. Chlorbestimmung:

Gefunden:	Berechnet:
Cl = 24,9 %	25,13 %

m-Cyanbenzylchlorid und Rhodankalium.

10 g Rhodankalium wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und mit 12 g m-Cyanbenzylchlorid 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt und zwar mit aufsteigendem Kühler. Die Reaktion ist sehr heftig; die abgekühlte Lösung wird in $^1/_4$ Liter Wasser gegossen. Sofort bilden sich weisse Flocken, welche sich allmählich zu Crystallaggregaten vereinigen und sich nach dem Absaugen und Auswaschen mit Wasser, in weissen, glänzenden Nädelchen sternförmig aus Alkohol abschieden.

Die Ausbeute beträgt ca. 60 % des angewandten Chlorides. Schmelzpunkt ist 55°. Der Körper ist das erwartete m-Cyanbenzylrhodanid

$$CNC_6H_4CH_2SCN$$

Die Analyse ergab für diesen in Wasser Alkohol und Aether leicht löslichen Körper:

0,2643 g Substanz ergaben:
0,5955 g CO_2, 0,0810 gr H_2O,
0,2211 g lieferten;
0,5017 g CO_2; 0,0766 g H_2O,

Berechnet: für $C_9H_6SN_2$:

Gefunden:		N = 16,35 %
1)	C = 61,82 %	H = 3,4 %
2)	= 61,89 %	H = 3,8 %
Berechnet:		
	C = 62,07 %	H = 3,45 %
	N = 16,09 %	

3g m-Cyanbenzylrhodanid wurden mit 12 ccm concentrierter Salzsäure 6 Stunden im eingeschmolzenen Rohre auf 160° erhitzt. Die Röhren öffnen sich beim Erkalten mit Druck, es entweicht Schwefelwasserstoff und den Röhreninhalt bilden kleine weisse Krystalle von Chlorammonium und ein fester brauner, harter Körper. Derselbe wurde pulverisiert, mit Wasser gut gewaschen und aus Eisessig aus weisses Pulver erhalten. Nach zweimaligem Umfällen war der Körper analysenrein und hatte den Schmelzpunkt 171°.

Nach den folgenden Analysen scheint ein Körper von der Formel

$$(CH_2C_6H_4COOH)_2S$$

entstanden zu sein, da dieselben

$$C_{16}H_{14}SO_4$$

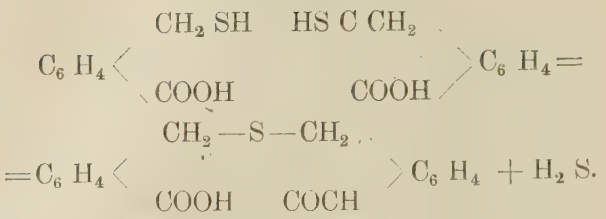
ergaben. Diese Umsetzung liesse sich in der Weise erklären, dass man annimmt, es habe sich zuerst die m-Carbonsäure eines Mercaptans gebildet und zwei Moleküle derselben seien alsdann zu der

„Benzylsulfid-m-dicarbonsäure“

unter Schwefelwasserstoffaustritt zusammengetreten nach folgendem Schema:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CH_2SCN\\CN\end{cases} + 4\,HCl + 8\,H_2O =$$

$$= C_6H_4\begin{cases}CH_2SH & HSCH_2\\COOH & COOH_6\end{cases}C_6H_4 + 4\,NH_4Cl. + 2\,CO_2$$



Benzylsulfid-m-dicarbonsäure.

Berechnet für $C_{16}H_{14}SO_4$:

1) 0,1890 g Substanz ergaben
0,4399 CO_2; 0,819 H_2O.
2) 0,1936 g Substanz ergaben
0,4498 CO_2; 0,820 H_2O.
3) 0,1249 g Substanz ergab
0,0920 $BaSO_4$.

	Gefunden:	Berechnet:
C =	1) 63,49	63,58 %
	2) 63,38	
H =	1) 4,85	4,64 %
	2) 4,74	
S =	10,4	10,59 %

m-Cyanbenzylchlorid und Ammoniak.

Während man durch Einwirken von Ammoniak auf die o-Verbindung stets ein Gemisch des primären, secundären und tertiären Amins erhalten hat, gelang er bei der m-Verbindung leicht den secundären Amin in folgender Weise zu gewinnen. 10 g m-Cyanbenzylchlorid wurde mit soviel alkoholischem Ammoniak längere Zeit geschüttelt, bis gerade die Lösung erreicht wurde. Die wasserklare Flüssigkeit lässt man mehrere Tage stehen; alsdann haben sich kleine längliche Krystalle ausgeschieden, die aus Alkohol umkrystallisiert werden konnten; dieselben setzen sich sehr langsam als feine farblose Säulen ab. Dieselben wurden abgesaugt, zur Vertreibung des Chlorammoniums mit Wasser gut ausgewaschen und nochmals umkrystallisiert. Dieselben schmelzen bei 72°. Die Ausbeute war gering. Aus der Mutterlauge krystallisierten nach längerem Stehen kleine

Nädelchen, vom ersten Reactionsprodukt deutlich unterscheidbar aus, die aber nicht näher untersucht werden konnten, da die Ausbeute zu gering war.

Die bei 72° schmelzenden Krystalle sind der Analysenach:

Di-m-dicyanbenzylamin

$(CN\,C_6\,H_4\,CH_2)_2\,NH$.

Berechnet für:

$C_{16}\,H_{13}\,N_3$

1) 0,1173 g Substanz ergaben
0,3742 g CO_2 und 0,0604 g H_2O.
2) 0,1789 g Substanz ergaben
0,5379 g CO_2; 0,0759 g H_2O.

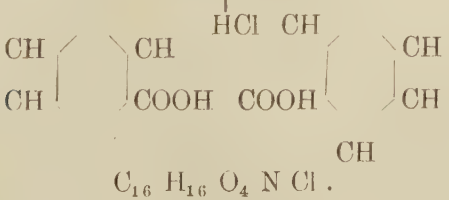
	Gefunden:	Berechnet:
C =	1) 77,70 %	77,73 %
	2) 77,3 %	
H =	1) 5,1 %	5,26 %
	2) 5,4 %	
N =	16,97 %	17,00 %

3 g Di-m-dicyanbenzylamin wurden mit dem 4fachen Gewicht Salzsäure (cc.) im eingeschmolzenen Rohr 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. Den Röhreninhalt bildeten neben einer hellen Flüssigkeit kleine weisse Krystalle; dieselben wurden abgesaugt mit viel Wasser gut ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert wobei sich stets Gruppen von compacten kleinen Kryställchen bildeten. Dieselben waren in heissem Wasser und Ammoniak löslich, ihr Schmelzpunkt lag sehr hoch. Das trockene weisse Pulver lieferte Analysenresultate, welche auf das Chlorhydrat einer:

Di-m-carbonsäure des di-Benzylamins

schliessen lassen.

$(CH_2C_6\,H_4\,COOH)_2\,NHHCl$.



$C_{16}\,H_{16}\,O_4\,N\,Cl$.

Dibenzylamin di-m-carbonsäurechlorhydrat.

Die Ausbeute war sehr gering, so dass nur eine Analyse und Stickstoffbestimmung vorgenommen werden konnten; dieselben lieferten gute Resultate:

Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4NCl$

0,1438 g Substanz ergaben 0,3155 g CO_2,
0,0668 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet:
C = 59,9%	59,72%
H = 4,9%	4,97%
N = 4,6%	4,35%

Lebenslauf.

Geboren wurde ich Oswald, Franz-Josef, Carl, Clemens, Felix, Ferdinand, Maria, Freiherr von Brackel, kath. Confession zu Paderborn, Kreis Paderborn, Provinz Westfalen am 13. September 1873 als Sohn des damaligen Landrats des Kreises Paderborn Hugo Freiherr von Brackel zu Nordborchen bei Paderborn und seiner Gattin Agnes, geborene Gräfin von Mengersen-Rheder. Ich besuchte die Gymnasien zu Ploen in Schleswig-Holstein und Münster in Westfalen, welch' letzteres ich mit dem Zeugnis der Reife verliess, um mich dem aktiven Militairdienst in Darmstadt zu widmen. Nachdem ich meinen Abschied genommen hatte, studierte ich Naturwissenschaften und bestand im Februar 1900 das Verbands-Examen und am 19. Januar 1901 das Examen rigorosum. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Docenten:

Abbeg, Ahrens, Ebbingshaus, Frech, Freudentahl, Gürich, Hertz, Holdefleiss, Küster, Ladenburg, Milch, von Rümker, Scholz.

Ihnen allen spreche ich meinen Dank aus.

Thesen.

1. Die Valenzen des fünfwertigen Stickstoffs sind nicht gleichwertig.
2. Ein Zusammenhang zwischen Dielectricitätsconstante und Ionisierungsvermögen ist wahrscheinlich.
3. Das neuerliche Ansteigen der Goldproduktion ist nur auf die Vervollkommnung der technischen Gewinnungsmethoden zurückzuführen.